生物质成型燃料制备及燃烧过程添加剂应用及研究进展

崔旭阳1，杨俊红1，雷万宁2，黄涛2，王朴方1，贾晨1

（1.中低温热能高效利用教育部重点实验室，天津大学机械工程学院，天津300072；2.西安瑞行城市热力发展集团有限公司，陕西西安710100）

摘要：生物质成型燃料（densified biomass briquetting fuel，DBBF）添加剂的筛选和应用对于DBBF的规模化制备和高效燃烧均具有重要意义。目前相关文献综述较多集中在DBBF和其制备、燃烧设备方面。本文基于尾气排放管理和高效燃烧，围绕DBBF的提质改性，针对其在制备和燃烧环节使用的添加剂，从功能分类和作用机理的角度出发，综述了黏结剂、防腐降沉添加剂、助燃剂三大类DBBF添加剂的研究进展。相比较，DBBF黏结剂种类可选择性高、廉价易得，但其对于燃料的机械强度的改善有待提高；DBBF防腐降沉添加剂来源广泛，但工作效率低，工业运用效果有待提升；DBBF助燃剂虽然种类较少、机理尚不明确、无统一的研究开发标准，但是助燃剂能够有效改善DBBF的燃烧性能，提高燃烧效率。最后，明确给出了常见DBBF添加剂的筛选原则，并展望了未来DBBF添加剂的研究方向，即在研究开发新型DBBF添加剂的同时，提升黏结剂和防腐降沉添加剂的工作效果，大力研发和完善DBBF助燃剂等具有复合功能效果的新型添加剂。

生物质能源高效利用关键技术研发是我国“十三五”规划下能源领域研究的重点课题，其中生物质成型燃料（densified biomass briquetting fuel，DBBF）是生物质能源利用的重要途径[1]。生物质成型燃料技术包括生物质直接成型和生物质炭化成型两种方式，在DBBF利用的过程中，添加剂不仅在燃料规模化制造成型的过程中起到重要的黏结作用，其在燃烧前后对DBBF的提质改性也有重要的应用前景。

按照添加剂功能和作用机理的不用，大致可以分为：黏结剂、防腐降沉添加剂和助燃剂三类。其中黏结剂主要应用在DBBF成型过程中，其依据不同的成型工艺，又可以分为常温（冷压）成型黏结剂、热压成型黏结剂、炭化成型黏结剂[2]。黏结剂应用广泛，对于DBBF燃料机械强度的提升有重要作用。防腐降沉添加剂的应用旨在降低DBBF燃烧过程中对设备的腐蚀和因焦化积灰引起的设备损伤[3]，对提升DBBF燃烧效率和设备的使用寿命有重要意义。DBBF助燃剂是依据燃烧催化机理发展起来的一种促进DBBF燃烧的添加剂，助燃剂的使用大大改善了DBBF点火困难的困局，也极大地提升了DBBF的燃烧性能[4]。

由于DBBF添加剂的优良性能，目前在DBBF规模化生产中应用广泛，除此之外国内外很多学者还对DBBF添加剂的使用性能和作用机理做了较为全面的研究，但是绝大多数的综述性文献针对的是DBBF本身[5]和其制备[6-7]、燃烧设备[8]。基于此，本文从DBBF添加剂的功能分类和作用机理出发，综述了目前国内外研究中应用较为广泛的生物质成型燃料的添加剂，探索和归纳生物质成型燃料的添加剂技术研究的新思路，在DBBF添加剂分类和机理方面补充了以往综述的不足，为今后该领域的研究和发展提供参考。

1 DBBF成型过程黏结剂及黏结机理研究现状

1.1热压成型工艺“天然黏结剂”及机理研究现状

生物质成型燃料热压工艺主要是利用生物质本身含有的物质作为“天然黏结剂”（纤维素、木质素、淀粉、脂肪等），这些大分子物质在一定的温度和湿度条件下可以被软化发挥黏结功效。MILLER[9]研究发现植物细胞壁是一种复合材料，由非晶态聚合物木质素、纤维素和半纤维素组成（三者的位置结构可如图1所示）。

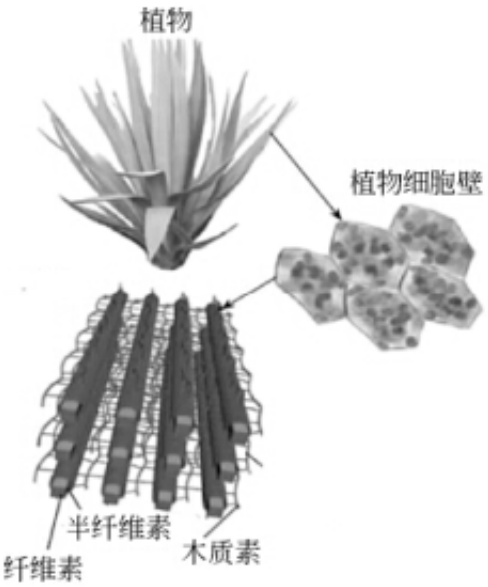
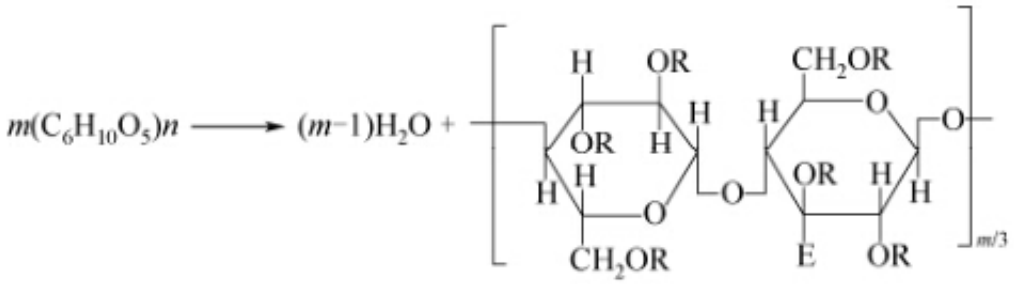


图 1　植物细胞中木质素、纤维素、半纤维素的位置关系[19]

从木材中提取纤维素进行软化，发现其玻璃化转变温度与含水率密切相关（生物质原料成型的最佳含水率在8%～20%之间不等[10]）。而相对应的木质素的玻璃化转变温度则主要是有其本身的性质所决定[11]，由于含水率和其生物质本身品质的不同，其玻璃化转化温度范围为750°C±250°C[12]。由于两者同属于非晶态热塑性材料，所以压力对于处在玻璃化转化温度中的两者来说，塑形变形的影响可以忽略不计。对于淀粉而言，其发生黏结的机理主要是依托糊化反应，生物质在固化成型的过程中，受到成型设备施加的剪切力，导致原料破碎，糊化反应速率进一步增大，最终导致蛋白质在水解等符合反应的作用下变形，发挥黏结作用[13-15]。除此之外，在原料破碎的过程中，溢出的植物脂肪进一步在颗粒之间搭建有利于成型的固体桥（solid bridge）。在植物体内木质素与生物质其他大分子等一起构成木质素超分子体系作为纤维素的黏合剂，其在加工过程中当温度达到200～300°C时黏结性极高，此时加以一定的压力，散装生物质原料便可以紧密的黏结在一起，这样得到的DBBF密度和强度均可以得到提高。

由于植物细胞包含大量水分和液泡，所以DBBF在制备过程中，随着外界施加压力不断增大，生物质颗粒间的充填程度增高，接触越紧密[16]。从微观角度来看，CHUNG[17]研究给出了分子间牢固黏结的条件，并认为牢固连接的必要条件是分子紧密接触的距离在9 Å（1 Å=0.1nm）之内。在颗粒的粒度处于102 μm数量级时，颗粒间的作用力由微观机械力（静电引力、毛细管力）转换为分子力并发生电化学反应。电化学反应过程不仅涵盖了物理吸附作用，而且还包含了化学吸附。物理吸附由于主要依靠的是范德华力，所以其特点是速度快，易脱吸。化学吸附则以木质素分子的电化学反应为主[18]，电化学反应进一步改变压缩环境活性及其微观分子结构，增大溶解，宏观上增大了其黏结性，使其易于自身黏合的同时也提供黏结剂，路瑶[19]、吴云玉[16]等研究发现生物质挤压过程发生的缩合反应可用下式表示。



式中R=H或CH_3。上述反应揭示了在DBBF成型过程中，游离态的自由水被大量释放，宏观对应在成型的某一阶段中生物质物料湿度增大[20]。但需要指明的是，生物质植物细胞中的部分大分子是不能被无限压缩的（纤维素、半纤维素及木质素），且其微观结构上的“骨架”作用也有利于DBBF的成型。BACK[21]经研究发现，在木质原料中要产生充足的黏结区，尤其是在缺乏黏结剂区域，必须有木质聚合物在其玻璃化转变温度的塑化。在木质原料热挤压成型过程中，木质素、纤维素表面的氢键连接是主要黏结方式，纤维素间的黏结主要依靠的是共价键的形成。在化学键黏结中，共价键的结合最强，氢键其次，范德华力最弱。

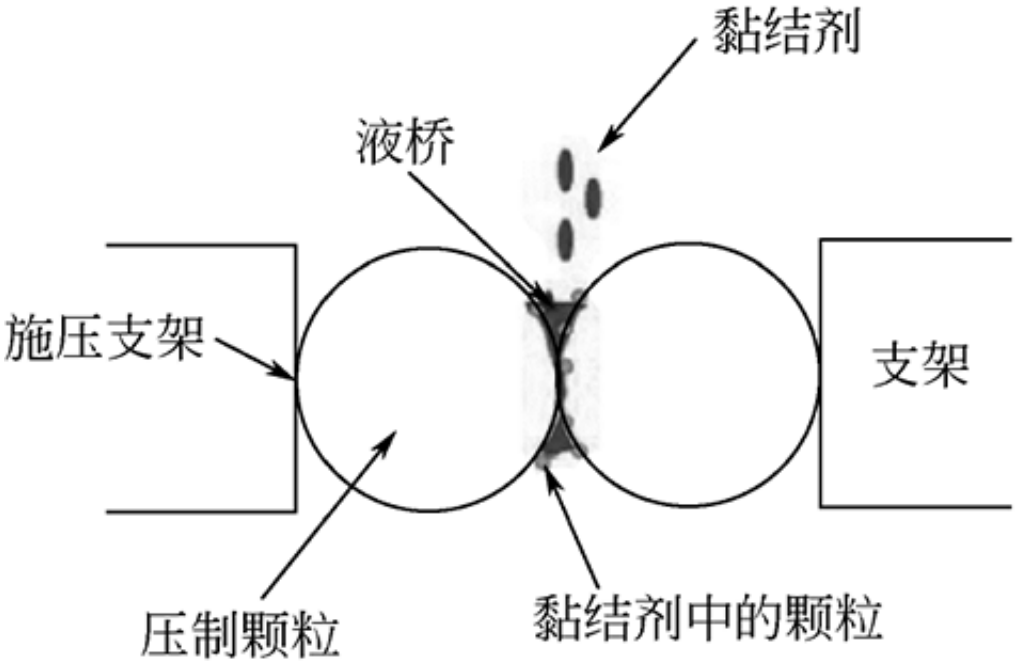
1.2常温（冷压）成型工艺黏结剂及机理研究现状

常温（冷压）成型工艺主要依靠的是外界添加黏结剂进行原料黏结，查文献可知，可用作生物质成型黏结剂的物质主要有：制糖废液[22]、淀粉衍生物[23]、改性沥青[24]、腐殖酸盐[25]、石灰[26]、黏土[27]、硅酸钠[28]、石膏[29]、造纸废液[30]和一些高分子聚合物[31]等，而黏结剂的选取是常温（冷压）规模化生产DBBF的关键技术之一，常见的直接压缩成型黏结剂见表1。

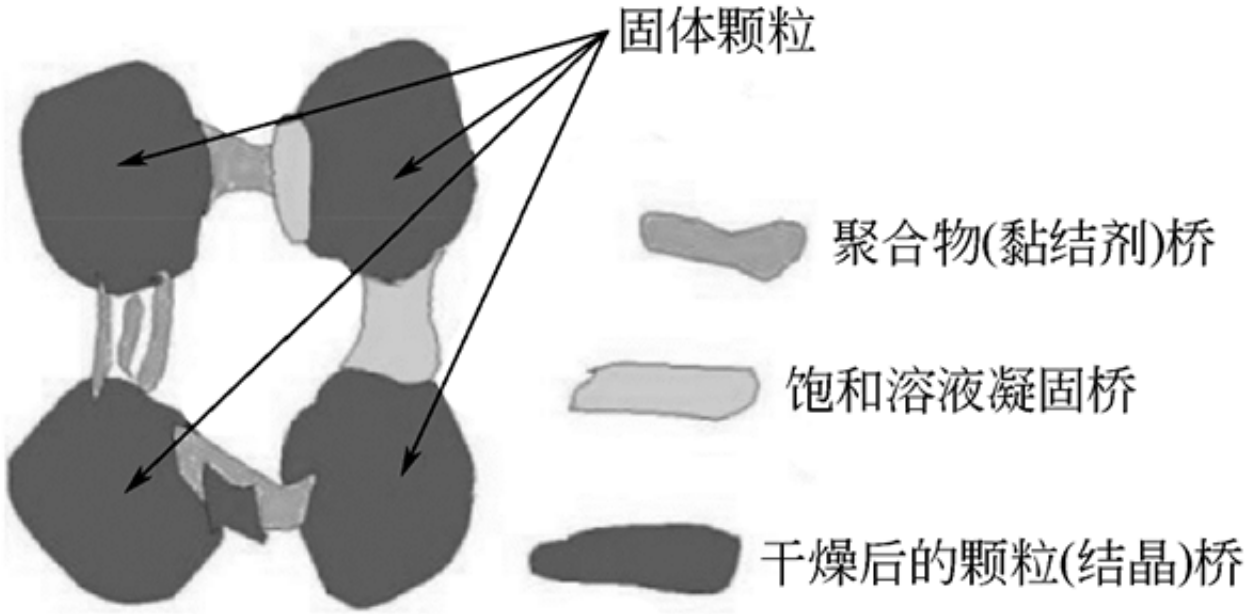
表 1　生物质 DBBF 燃料黏结剂的研究开发进展

黏结剂	原料	制备工艺	文献
淀粉、硝酸钾、高锰酸钾	松树皮	冷压	[45]
脲醛树脂	树皮	冷压	[31]
高钙粉煤灰、苛化木质复合物	玉米秸秆	冷压	[46]
油脂、生石灰、氯化钾	锯末、秸秆	冷压	[47]
木质素硫磺钙、膨润土	秸秆	冷压	[48]
糖浆、水玻璃	秸秆	冷压	[49]
石灰石	苜蓿草	冷压	[50]
苛性钠	棕榈仁饼	冷压	[51]
生石灰、高岭土、废纸浆（水解纤维）、氯酸钾	藻类、水葫芦、秸秆	冷压	[52]
腐蚀酸盐、聚乙烯醇、甲醛、盐酸	树皮	炭化	[53]
淀粉、固化剂	竹炭粉	炭化	[54]
炭粉、油脂、改性淀粉	棉秆炭粉	炭化	[55]
石英砂、钻土粉	混合秸秆炭粉	炭化	[56]
膨润土、胶化淀粉、三聚磷酸钠	木炭粉	炭化	[57]
松脂、木炭	木炭粉	炭化	[58]
玉米淀粉、聚乙烯醇	木炭粉	炭化	[59]
淀粉	木炭粉	炭化	[60]
优质煤粉、改性木质素	木炭粉	炭化	[61]
梭甲基纤维素酸（CMC）	木炭粉	炭化	[62]
CMC、六次甲基四胺、生石灰	木炭粉	炭化	[63]
硅藻土、硝酸钾	木炭粉	炭化	[64]
CMC、425 水泥、硅酸钠、报纸粉、食用粘合剂、氯酸钾、铝银粉、水性铝箔清漆、黑硝基漆	木炭粉	炭化	[65]
KOH、聚乙烯醇、橄榄石	混合木炭粉	炭化	[66]
海泡石	混合木炭粉	炭化	[67-68]
废纸、彩土	玉米秸秆炭粉	炭化	[69]
生物质焦油、MgO、松节油	玉米秸秆炭粉	炭化	[70]

对于生物质常温（冷压）成型工艺来说，DBBF黏结机理又可以分为两大类[32]：一类是无固（液）体桥黏结；二类是固（液）体桥黏结。倘若原料颗粒之间的位于0～0.1μm，范德华力和静电力等分子间作用力将作为分子间牢固黏接的主导存在；当颗粒尺寸或者距离增大，短程力的有效性显著降低，依据RUMPF[33]研究：固（液）体颗粒桥接或者架桥是颗粒内部黏结的重要方式之一，由于高压和高温的作用，固体桥可从一个粒子到另一个一个粒子的接触点间扩散形成[如图2(a)]。固（液）体桥在一些发生黏结剂硬化的粒子中形成，主要在冷却和干燥过程中形成，在挤压过程中，纤维素、扁平大颗粒、较大颗粒可嵌合或者折叠，从而形成嵌合联接[如图2(b)]，机械嵌合可抵制抗压缩后的弹性回复造成的断裂力。



(a) 颗粒间桥接形成示意

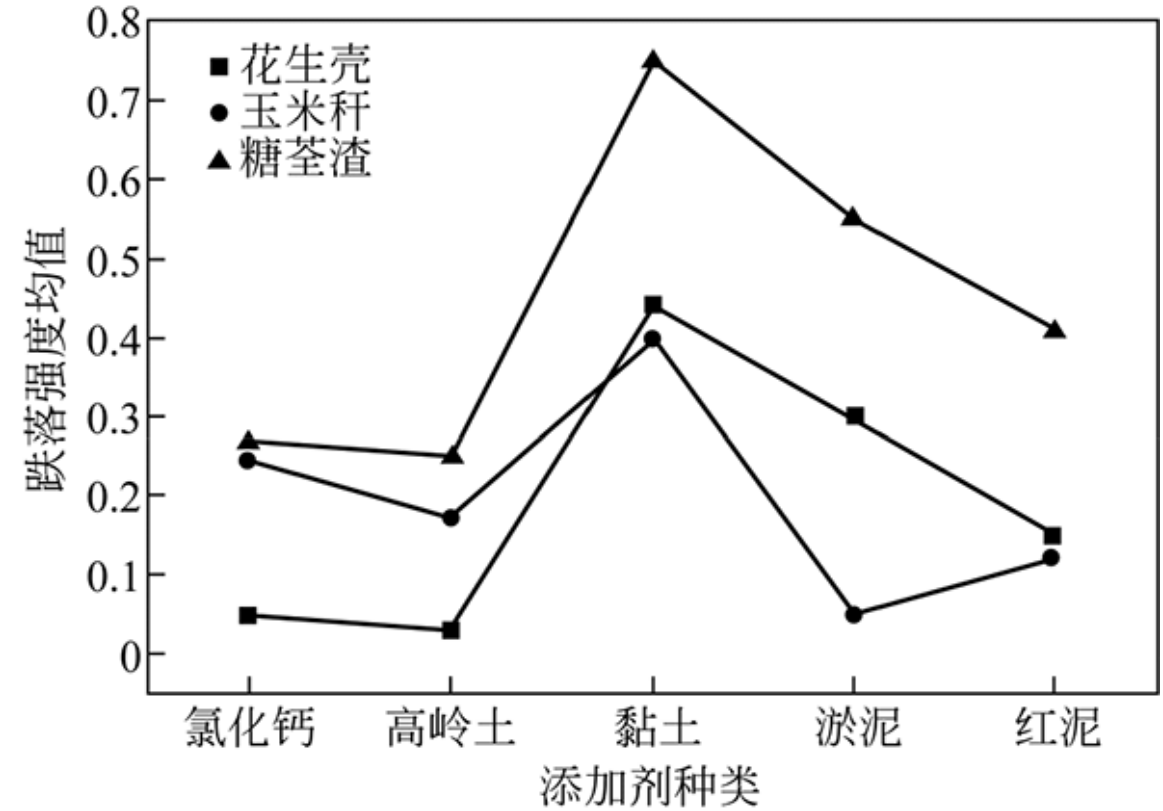


(b) 颗粒间桥接示意图

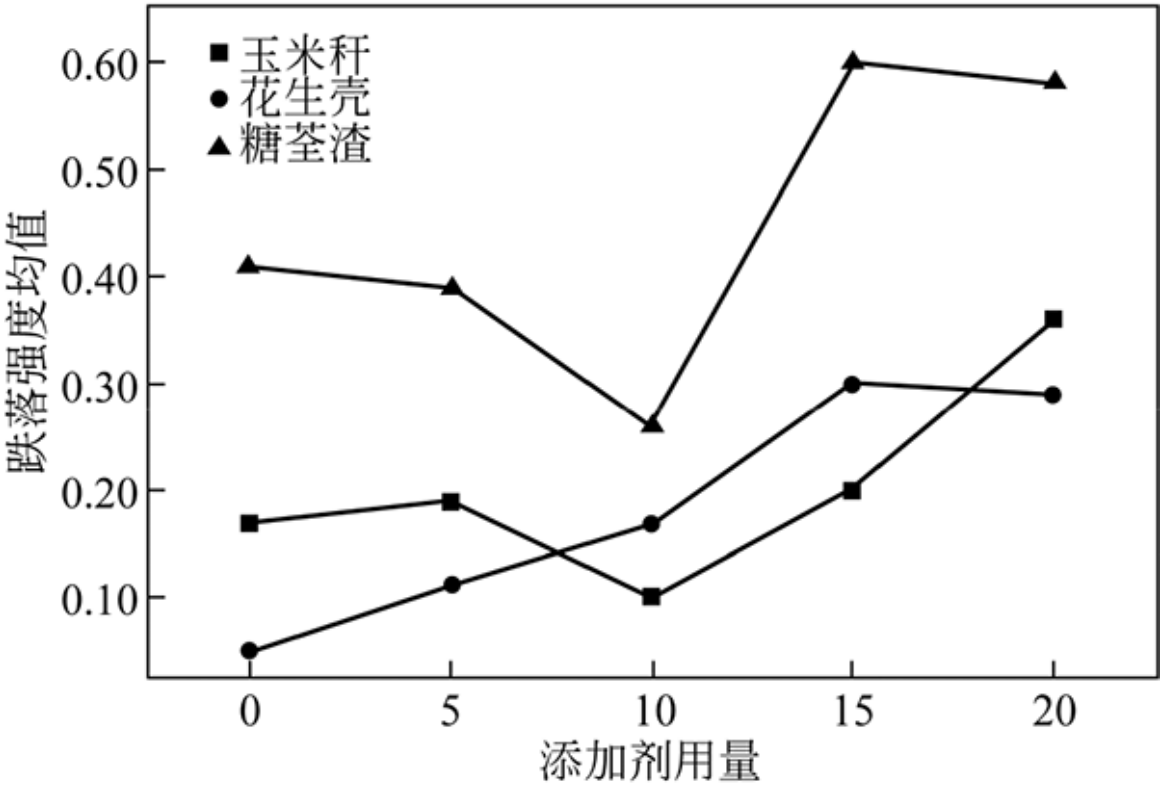
图 2　颗粒之间的桥接[34]

在生物质常温（冷压）成型过程中，添加理想的黏结剂应具备的特点有：能均匀浸润生物质颗粒表面，且具有良好的黏结性；较低的无机成分含量；高耐磨性和热稳定性；具有一定的防潮、防湿功效；原料来源广泛，环境友好，且廉价易得。为了兼顾以上特点生产出性能更加优异的生物质固化燃料，往往会选用由两种或者两种以上的黏结剂组成的复合黏结剂。对于黏结剂来说，其主要功效是提高DBBF的机械强度，机械强度的提高对DBBF在生产、运输、储存方面均有及其重要的作用。根据肖雷[35]

关于生物质型煤的研究指出：DBBF黏结剂的种类和用量对于DBBF的机械强度有很大的影响（如图3），一味地提高黏结剂含量并不总是能提升DBBF的机械强度，所以恰当地选择黏结剂种类和添加含量对于提升DBBF的机械强度有重要意义。



(a) 不同种类黏结剂



(b) 在不同添加剂用量

图 3　高岭土对于 DBBF 的机械强度的影响[35]

1.3炭化成型工艺黏合剂的研发及机理研究现状

生物质炭化成型工艺是指将生物质进行炭化，至粉状后添加一定的黏结剂并挤压至一定形状[36]。生物质在炭化的过程中纤维素遭到破坏，生物质高分子组分裂解为炭，所以粉体成型主要依靠黏结剂，且其成型机理类似于常温（冷压）成型工艺。从热力学观点来看，炭粒成型过程是体系熵减小的非自发过程，必须有外界做功才能促使炭粒成型。从表面化学观点来看，体系表面能在炭粒破碎的过程中不断增大，而黏结剂在炭粒成型中的作用正是图3高岭土对于DBBF的机械强度的影响[35]分子充分润湿颗粒表面，降低体系的表面能[37-38]。

TAYLOR [39]认为炭粒成型存在挤压阶段和松弛阶段。挤压阶段，黏结剂在炭粒表面分布并逐步进入颗粒之间狭窄的空隙，在一定温度和压力的作用下，形成许多连接周围例子表面的黏结剂液桥（liquid bridge）。在松弛阶段，颗粒与黏结剂之间的距离扩大，部分黏结剂退回原位置，但此时仍有部分黏结剂液桥连接。徐振刚等[40]针对无机黏结剂和有机黏结剂对于炭粒的黏结效果分别作了研究，发现两者在炭粒黏结中的作用机理有所不同：无机黏结剂对于炭粒成型的黏结作用主要依靠的是毛细管力、离子键力；而有机黏结剂对于炭粒的黏结机理主要依靠的是相似相溶原理，炭粒对于黏结剂有较强的亲和力，即在极性分子基团之间形成共价键和氢键，非极性电子基团之间形成色散力。

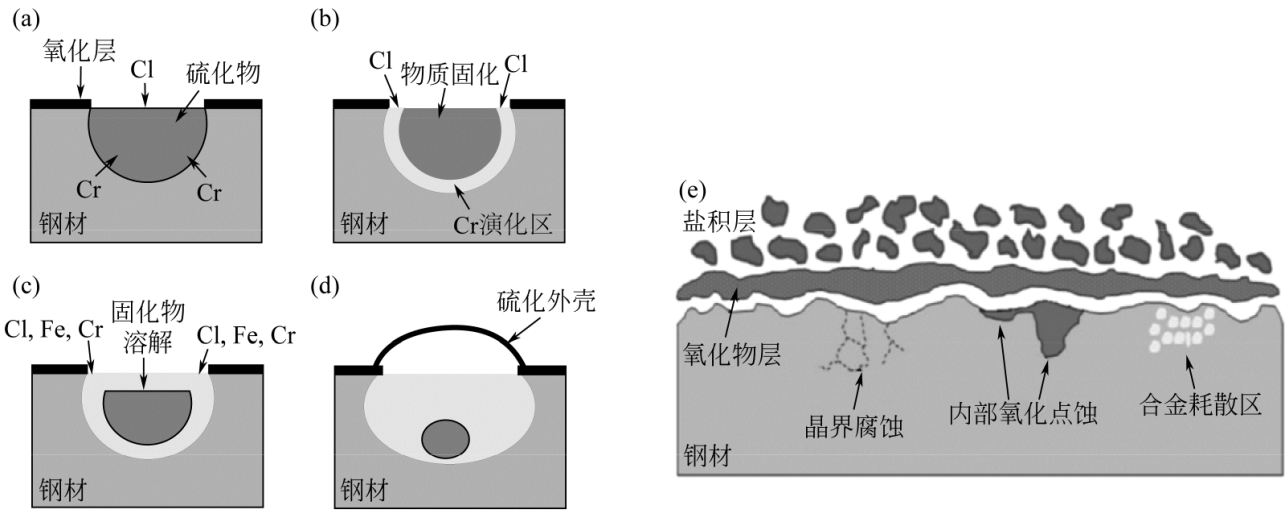
黏结剂的添加不仅减少了物料颗粒对成型设备的磨损，而且对于燃料加工性能和设备功率损耗均有所改善，但是，成型制品在运输和存储的过程中易开裂是生物质炭化成型工艺目前面临的主要问题[41]。鉴于此，开发和选择合适的黏结剂对于发展和改善生物质炭化成型工艺有重要作用。近年来，很多学者已经通过研究黏结剂的种类、用量、炭粉粒度及成型工艺对炭成型块性能的影响，研究开发出种类繁多的生物质炭化成型燃料的黏结剂，总体看主要由无机黏结剂、有机黏结剂和复合类黏结剂三种组成。无机类黏结剂虽可以提高DBBF的机械强度，但是添加过多的无机类黏结剂会减低燃料中的碳含量，降低DBBF的燃烧性能[42]。有机类黏结剂虽然在添加后的燃料机械强度相比前者有所降低，但是其与燃料表现出较好的亲和力，且能够均匀的分布在生物质粉体表面，环保是生物质碳的主要特点之一，所以在黏结剂选取上也应遵循这一标准[43]，目前常用的生物质炭化成型黏结剂（例如木质素黏结剂、淀粉黏结剂、植物蛋白黏结剂等）都是环保可再生的黏结剂，并且价格低廉来源广泛，但是淀粉黏结剂生物质炭成品热稳定性及机械强度较差，且回溯性较高[44]。

所以黏结剂的种类选择与用量决定了生物质成型炭的性能，至今很多研究者都将对生物质炭的研究重心放在了黏结剂的研究开发与改性上（表1所示）。从表1可以看出，生物质炭化成型的黏结剂种类繁多，且原料以木炭粉居多，而冷压成型的黏结剂虽然在冷杉树皮和锯末中也有应用，但是主要针对是以玉米秸秆和水葫芦为主的草本类生物质成型原料。

2 DBBF燃烧防腐与降沉添加剂及机理研究现状

通过调研近十年国外SCI和国内EI类文献中生物质锅炉受热面沉积和腐蚀的研究，发现生物质本身过高的碱金属尤其是K和无机非金属元素Cl形成的KCl[71]是导致生物质锅炉积灰结焦腐蚀的主要原因。

氯元素是生物质燃烧过程中引起腐蚀的主要元素，主要有碱金属氯化物、HCl和Cl_2对金属的腐蚀[72]。碱金属氯化物腐蚀是指气相或者沉积在积灰中的碱金属氯化物会与金属氧化膜发生反应，不仅会破坏金属氧化膜，而且生成的氯气也能与金属反应造成腐蚀。HCl腐蚀中，HCl为金属离开金属基体向外迁移提供了动力，Cl元素在腐蚀过程中几乎未见消耗，类似于催化剂的作用[73]，即为活性氧化腐蚀，其腐蚀过程可以如图4(a)～(d)所示。如图4(e)所示，生物质燃烧过程中碱金属及其氯化物也会与金属和金属氧化物反应，造成沉积和腐蚀[74]。



(a)~ (d) 碱金属氯化物在金属表面的腐蚀过程　　(e) 碱金属及其氧化物的沉积与腐蚀过程

图 4　碱金属在金属表面的腐蚀过程[3]

通过以上分析，可以得出锅炉燃烧生物质会出现更严重的灰沉积和腐蚀问题，关键是其燃料特性和组分。因此解决积灰和腐蚀问题，可以通过改变其燃料的组分进行控制，去除有害元素或抑制其在积灰和腐蚀中发挥作用。针对此种情况，较常用的添加剂处理方法有两种（详见表2），本文认为在生物质燃料中适当加入特定成分的添加剂，通过在燃烧过程中与燃料发生化学反应改变碱金属和氯元素的析出形式，或提高碱金属化合物的熔点、或减少含氯化合物在积灰中的含量，最后都能有效缓解灰沉积和腐蚀问题[75]。

表 2　现有解决 DBBF 积灰和腐蚀的添加剂处理原理与方法

方法	方式	原理	适用场合	存在问题
1	加入硫单质或者硫酸铵[76]	氯化钾反应成熔点更高的硫酸钾	可规模化使用	添加剂成本过高
2	加入硅铝系化合物[77]	和钾元素形成灰熔点更高的硅酸铝钾类化合物	规模化生产	某些硅铝系如高岭土成本过高，某些硅铝系如燃煤飞灰虽价格便宜但效果一般

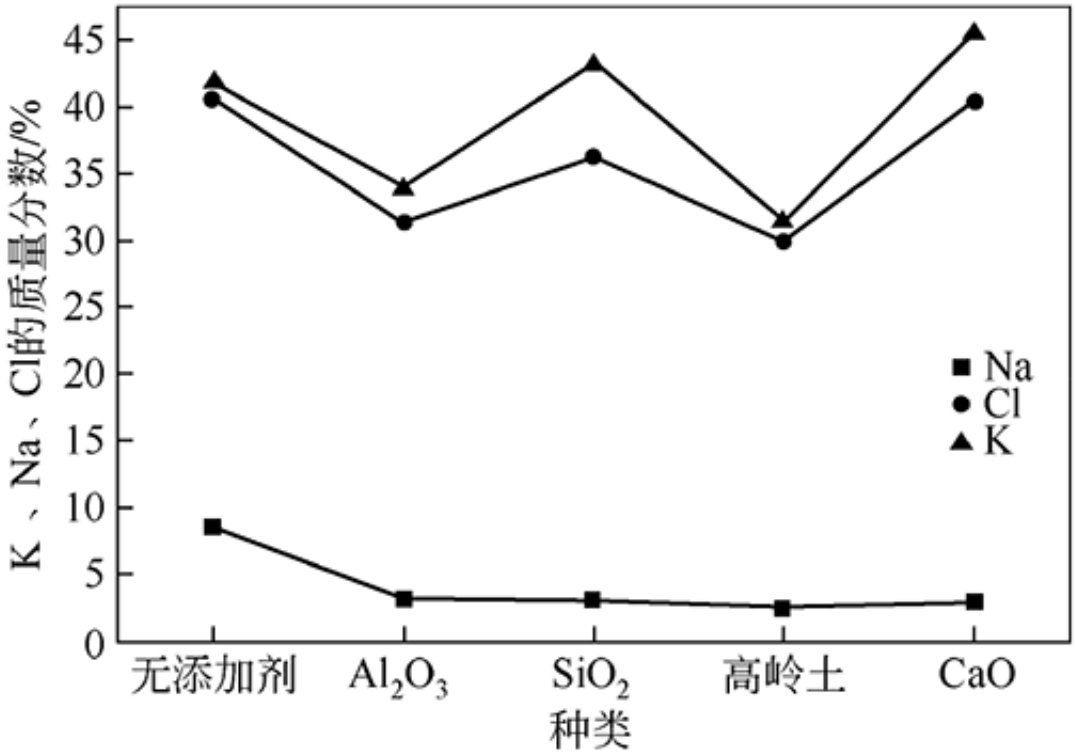


图 5　防腐降沉添加剂种类对灰分碱金属氧化物和氯元素的影响（根据文献[72]中的实验数据绘得）

余滔 [78]

通过研究对DBBF中添加不同的添加剂（添加含量为9%），根据文献[78]中的实验数据可绘制图5，EDS分析灰分中碱金属元素和氯元素的成分变化效果，可以看出，防腐降沉添加剂对钾元素与氯元素影响较为明显，氧化钠虽然在添加剂的作用下有了一定降低，但是效果不明显。生物质燃料燃烧过程中加入添加剂的作用分为两种，一种是影响（根据文献[72]中的实验数据绘得）与原有物质生成化合物，提高飞灰和灰渣的软化温度或熔点，另一种是固定和转化腐蚀性气体或固体。国内外

关于生物质燃料燃烧过程中加入添加剂的研究
主要为含铝、硅、硫和钙[79-80]的化合物，DBBF防腐降沉添加剂的研发现状可如表3所示。

表 3　DBBF 防腐降沉添加剂的研究开发现状

方式	原料	添加剂	添加方式	燃烧效果	文献
加入硫单质或者硫酸铵	木质颗粒+20%秸秆颗粒	$S/(NH_4)_2SO_4$	成型过程	$(NH_4)_2SO_4$ 效果好于硫单质	[76]
	冷杉树皮+20%包装废弃物	硫酸铁/硫酸铝	燃烧过程	效果相当，硫酸铁经济性更好	[77]
	木质颗粒+秸秆颗粒 20%	$S/(NH_4)_2SO_4$/高岭土	成型过程	高岭土＞$(NH_4)_2SO_4$＞S，高岭土更贵，优选$(NH_4)_2SO_4$	[78]
	树皮+20%泥煤	20%泥煤/$(NH_4)_2SO_4$	燃烧过程	与$(NH_4)_2SO_4$混烧可以使 KCl 的含量从 17μg/g 降到 2μg/g，但是 SO_2 生成量从 5μL/L 升到 20μL/L；而与泥煤混烧却恰恰相反。	[71]
加入硅铝系添加剂	生物质	高岭土	燃烧过程	高岭石对 K 具有良好的捕集效果。	[81]
	玉米秸秆	Al_2O_3、SiO_2、高岭土、CaO	散料添加	加高岭土减少沉积灰中 KCl 含量的机理与 Al_2O_3 相同，但添加高岭土效果最好、Al_2O_3 次之、SiO_2 效果一般；CaO 仅使得积灰变得疏松	[82]
	玉米秸秆	花生壳、棉花秆、Al_2O_3	成型过程	花生壳、棉花秸秆作为辅料添加对玉米秸秆灰熔点提高作用不大，Al_2O_3 对提高灰熔点效果最好	[82]
	桉树皮、甘蔗渣和碎木板	除焦剂、高岭土、氧化铝、煤粉	散料添加	钾脱除效果排序：除焦剂＞高岭土＞氧化铝＞煤粉。脱氯能力排序：氧化钙＞除焦剂＞氧化铝＞高岭土＞煤粉。	[83]
	秸秆、树枝成型燃料	黏土	燃烧过程	黏土能够有效抑制由于生物质碱金属含量较高而引起的床料黏结的发生.	[81]
	草本	木本	燃烧过程	草本、木质生物质混烧有利于减轻积灰的形成，KCl 是主要成灰物质。	[84]
	秸秆	燃煤飞灰、高岭土	燃烧过程	燃煤飞灰作添加剂还可以使沉积物变得疏松但增加了灰的产出量；高岭土效果更好	[85]

3 DBBF燃烧助燃剂的研究现状

通过查阅国内外近十年的文献来看，国内外研发的助燃剂主要是针对煤用助燃与点火，针对生物固化成型燃料（DBBF）助燃剂的研究开发相对较少。主要是由于生物质原料疏松质轻、不可与煤用增燃剂、助燃剂、黏结剂均匀掺和在一起，在成型过程中，成型机模具产生很大摩擦，产生较高热量，尤其是热压成型过程中如果加入助燃剂将会在压制过程中起火[86]。所以DBBF助燃剂的研究开发相比于煤用助燃剂在添加剂筛选上要困难很多。

袁海荣[87]、左晓宇[88]、李秀金[89]等针对玉米秸秆固化成型燃料（densified corn stover briquetting fuel，DCBF）在民用炊事中点火困难的困局进行了助燃剂的研究，其主要的DBBF助燃剂研发技术路线可如图6所示，袁海荣等利用用废机油（E）、废柴油（D）和工业酒精（A）以不同的体积比研制出25种液体助燃剂，利用LLA-6型生物质半气化炉进行了多次点火实验，并通过观察火焰点火情况，发现ED15和DA51两种助燃剂做为备选助燃剂，其最佳用量分别为9mL和8mL，比不用助燃剂点火速度快30～40倍。同时，还开展了DCBF燃烧特性及其数值模拟方面的研究，获得了一些重要的结论。

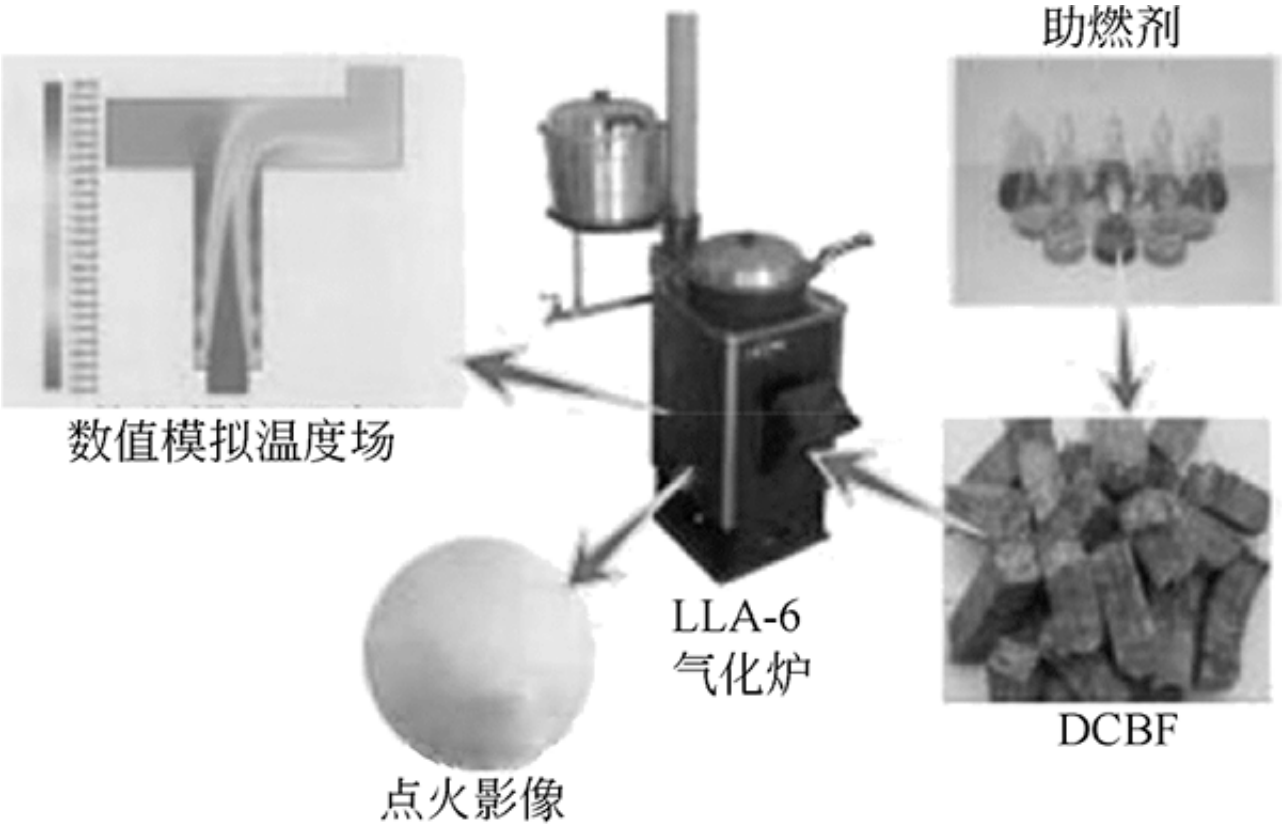


图 6　DBBF 助燃剂研究开发技术路线示意图

关于生物质成型燃料助燃剂的描述和含量配比，部分专利中也有说明。黎诚[90]在中国专利104962339A中配制了一种由20%～40%高锰酸锌和15%～30%二氧化镁组成的DBBF高效助燃剂，且其助燃效果优良。针对生物质炭化成型燃料来说，专利CN87206321U所述的易燃炭球中含有硫磺等助燃剂添加剂，燃烧时会放出有毒物质，且国外生产的一种浸泡高级脂肪酸等有机物的炭球，虽然点燃容易，包装简便，但在点燃后，待有机助燃剂基本着火完毕，往往会冒数分钟的烟，气味异常难闻。而我国目前市场上广泛使用的易燃活性炭球，其中所含的$Ba(NO_3)_2$是有毒物质，鉴于此，上海理工大学张守玉等[91]在中国专利104403713A中使用0.1%～5%的油脂涂抹在炭化成型燃料的表面上，来起到对DBBF的助燃功效。朱川等[92]已经针对煤样利用热重分析的办法，标定了着火温度、恒温区碳转化率与残灰碳氢含量3个参数作为助燃剂催化助燃效果的评价指标，开发了燃煤助燃剂催化助燃效果评价方法，助燃评价标准的建立对于DBBF助燃剂的研发和筛选也同样重要。

常厚春等[93]在专利CN102911758A中配置的DBBF助燃剂是镁菱土、硝酸镁、氧化镁和氧化铁，并指出油脂（生物质液化油）不仅可以作为润滑剂减少成型设备的磨损程度，还可以作为DBBF的助燃剂和黏结剂使用。显然，富含油脂的微藻，可以考虑作为DBBF添加剂。虽然这方面鲜有报道，但是微藻在锅炉尾气CO_2固定、污水处理等方面均有重要应用[94-99]。

4 DBBF制备及燃烧环节添加剂筛选原则

对于DBBF在制备和燃烧环节添加剂的筛选主要是围绕生物质原料、添加剂种类及其添加量三者展开。虽然我国的生物质原料种类和成分复杂多样，加之添加剂数量较多，但是，国内目前使用量较大的生物质原料主要可以分为草本植物和木本植物两种，就以上分析可以提出针对草本和木本植物使用效果优良的添加剂筛选原则：一、所选用的添加

剂应当廉价易得，即制备添加剂的原料来源应当广泛充足，制备工艺应当简单，所消耗的成本越低越好；二、所选用的添加剂要有防水防潮的功效；三、所选用的添加剂不能对环境造成污染；四、所选用的添加剂本身的性能不能对成型燃料的性能（如燃烧性能等）产生影响；五、所选用的添加剂制成的成型燃料应当具备较高的机械强度。

依据此原则，可以对常见的两种DBBF提出了添加剂的备选种类（如表4），从表中可以看出DBBF黏结剂、防腐降沉添加剂、助燃剂的可选择种类是依次降低的。目前生物质成型燃料（DBBF）添加剂的关键技术中，以DBBF黏结剂和防腐降沉添加剂两者研发较为深入，种类多样、原料易得的特点使得这两种添加剂广泛应用于DBBF的规模化生产，但是DBBF助燃剂在近几年的研发过程中由于其苛刻的工艺要求，致使其还有很多问题急于解决。

表 4　常见 DBBF 添加剂可筛选种类

类别	代表性原料	成型工艺	可筛选黏结剂	可筛选防腐降沉添加剂	可筛选助燃剂
草本植物	玉米秸秆	冷压成型	油脂、木质素硫磺钙、高岭土	S、$(NH_4)_2SO_4$、Al_2O_3、SiO_2、高岭土、CaO、燃煤飞灰、高岭土	（20%～40%高猛酸锌+15%～30%二氧化镁）；（镁菱土+硝酸镁+氧化镁+氧化铁）；生物质液化油等油脂
		炭化成型	（废纸+彩土）、（生物质焦油+MgO+松节油）		
		热压成型	“天然黏结剂”（木质素、纤维素等）		
木本植物	冷杉树皮	冷压成型	（油脂+生石灰+氯化钾）；（淀粉+硝酸钾+高锰酸钾）	$FeSO_4$、$Al_2(SO_4)_3$	
		炭化成型	（梭甲基纤维素酸（CMC)+六次甲基四胺+生石灰）；（CMC+425 水泥+硅酸钠+报纸粉+食用豁剂+氯酸钾+铝银粉+水性铝箔清漆+黑硝基漆）；（石英砂+钻土粉）	Al_2O_3、煤	
		热压成型	“天然黏结剂”（木质素、纤维素等）		

5总结与展望

（1）对于生物质成型燃料（DBBF）黏结剂和防腐降沉添加剂。由于目前国内对于DBBF的需求量逐渐增大，这就对DBBF的机械强度有了更高的要求，所以探索有益于进一步增强DBBF机械强度的有效黏结剂将仍然是近年来研究的热点。但是，为了提高DBBF的使用和燃烧性能，降低添加剂的使用含量，就要求DBBF黏结剂除了增强燃料机械强度之外，还需要尽可能复合防腐、降沉、助燃等多种功效。DBBF燃烧过程中对于燃烧设备受热面（锅炉过热器等）的高温腐蚀和积灰结焦仍然是困扰生物质能洁净高效利用的主要困境，虽然目前研究开发的DBBF防腐降沉添加剂在一定程度上缓解了DBBF对于设备的腐蚀和积灰，但是就目前电力行业使用效果来看，目前的这些添加剂远远不能达到工业使用的需求，所以，基于燃烧学理论，开发防腐降沉效果达到工业需求的添加剂，将一直是DBBF防腐降沉添加剂的重要研究方向。

（2）对于生物质成型燃料（DBBF）助燃剂。国内对于煤用助燃剂的研发时间较早，且煤用助燃剂种类多样，但是DBBF助燃剂的开发在近年来才逐步开始，加之煤用助燃剂和DBBF助燃剂两者在使用性能方面也不尽相同，所以开发种类多样的DBBF助燃剂是改善DBBF燃烧性质的重要手段，且在未来一段时间DBBF助燃剂可以着手三个方面进行研究：第一是针对DBBF的助燃机理的进一步研究。由于DBBF燃料（尤其是常温、热压成型）与煤炭在微观结构和燃烧性能上的巨大差异，以往的燃煤助燃机理已不全适用于DBBF助燃剂的研发，所以从燃烧学的基本原理出发，结合DBBF燃烧的扩散理论，探索DBBF的助燃机理对于研究开发高效稳定的DBBF助燃剂提供理论基础。第二是需要建立完善的DBBF助燃剂的助燃评价标准。借鉴原有的燃煤助燃评价体系，基于DBBF的燃烧特性，进行DBBF的助燃评价体系的构建。第三，为了进一步降低生物质添加剂的使用量，借鉴黏结剂和防腐降沉添加剂的复合开发手段，逐步研发DBBF助燃剂与黏结剂、防腐降沉添加剂的功能复合。

参考文献

[1]何玉凤，钱文珍，王建凤，等.废弃生物质材料的高附加值再利用途径综述[J].农业工程学报，2016，32（15）：1-8.

[2]蔡政汉，林咏梅，陈翠霞，等.椰壳碎炭制备高强度柱状颗粒活性炭试验[J].林业工程学报，2016，1（04）：74-79.

[3]O'HAGAN C P，LEEN S B.A microstructural investigation into the accelerated corrosion of P91 steel during biomass co-firing[J].Corrosion Science，2016，109(3)：101-114.

[4]YUAN Hairong，PANG Yunzhi，WANG Kuisheng，et al.Ignition and emission characteristics of ignition-assisting agents for densified corn stover briquette fuel[J].Chinese Journal of Chemical Engineering，2010，18（4）：687-694.

[5]黄艳，杜鹏东，张明远，等.生物质颗粒燃料成型影响因素研究进展[J].生物质化学工程，2015，49（05）：53-58.

[6]陈彦宏，武佩，田雪艳，等.生物质致密成型燃料制造技术研究现状[J].农机化研究，2010，32（01）：206-211.

[7]庞利沙，田宜水，侯书林，等.生物质颗粒成型设备发展现状与展望[J].农机化研究，2012，34（09）：237-241.

[8]罗娟，侯书林，赵立欣，等.生物质颗粒燃料燃烧设备的研究进展[J].可再生能源，2009，27（06）：90-95.

[9]MILLER R B.Wood handbook-woodas an engineering material[M].Madison ： United States Department of Agriculture-Forest Service-Forest Products Laboratory，1999：25.

[10]左鹏鹏，杨俊红，黄涛，等.粒度和含水率对秸秆成型燃料生产能耗的影响[J].化工进展，2016，35（3）：773-779.

[11]OlSSON A M，SALMEN L.Viscoelasticity of insitu lignin as affected by structure-softwood vshardwood[M]//GlasserW，editor.Viscoelasticity of biomaterials.ACS symposium series489.Washington：American Chemical Society，1992：133-143.

[12]STELTE W，HOHN J K.，SANADI A R.，et al.A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomassresources[J].Biomass and Bioenergy，2011，32（2）：910-918.

[13]STEVENS C A.Starch gelatinization and the influence of particle size，steam pressure and die speed onthe pelleting process[D].Manhattan，KS：Kansas State University，1987.

[14]CAVALCANTI W B.The effect of ingredient composition on the physical quality of pelleted feeds：amixture experimental approach[D].Manhattan，KS：Kansas State University，2004.

[15]THOMAS M，VAN VLIET T，VANDERPORL AFB.Physical quality of pelleted animal feed.3.contribution of feedstuff components[J].Animal Feed Science and Technology，1998，70(01)：59-78.

[16]吴云玉，董玉平，吴云荣.生物质固化成型的微观机理[J].太阳能学报，2011，32（02）：268-271.

[17]CHUNG F H.Unified theory and guidelines on adhesion[J].J.Appl.Polym.Sci.，1991，42（05）：1319-1331.

[18]MARTINEZ A T.Molecular biology and structure-function oflignin-degrading heme peroxidases[J].Enzyme and Microbial Technology，2002，30（4）：425-444.

[19]路瑶，魏贤勇，宗志敏，等.木质素的结构研究与应用[J].化学进展，2013，25（05）：838-858.

[20]封百涛.生物质液压成型机模具结构分析及优化[D].济南：山东大学，2012.

[21]BACK E L.The bonding mechanism in hardboard manufacture[J].Holzforschung，1987，41（4）：247-258.

[22]黎演明，黄志民，韦光贤，等.一种生物质颗粒燃料黏结剂的制备方法及其应用：201510258246.3[P].2015-08-19.

[23]BULL H W，SWINEHART R W.Charcoal briquettes and method for their manufacture：US2822251[P].1958-04-04.

[24]潘磊，王玉婷，王成双，等.热固性环氧树脂改性沥青黏结剂的性能研究[J].热固性树脂，2011（4）：33-37.

[25]蒋健，李庆华，景阳，等.固硫高强耐水型煤黏结剂：98100445.8[P].1998-07-22.

[26]龙波，张志敏，周向清，等.一种基于生物质废料的酸性水体氟氯脱除剂及制备方法：201510605422.6[P].2015-11-25.

[27]沈美珍.一种复合型生物质型煤黏结剂及其制备方法：201510998135.6[P].2016-05-25.

[28]王兢，刘凯，朱鹏飞.生物质炭粉添加剂及其制备方法：201310004079.0[P].2014-07-09.

[29]M · 梅多夫，H · 梅多夫.加工生物质：US105567743A[P].2016-05-11.

[30]崔宁宁.利用造纸废液制作小麦秆成型燃料的试验研究[D].保定：华北电力大学(保定)，2009.

[31]张俊.黑荆树单宁—糠醇树脂的制备与应用性能研究[D].北京：北京林业大学，2016.

[32]FABORODE M O，CALLAGHAN JRO.Optimizing the compression/briquetting of fibrous agricultural materials[J].Journal of Agricultural Engineering Research，1987，38（4）：245-262.

[33]RUMPF H.The strength of granules and agglomeration[M]//Knepper W A，editor.Agglomeration.New York：JohnWiley，1962：379-418.

[34]BIKA D，TARDOS G I，PANMAI S，et al.Strength and morphology of solid bridges indry granules of pharmaceutical powders[J].Powder Technology，2005，150（2）：104-116.

[35]肖雷.基于褐煤的生物质型煤成型机理及其特性研究[D].北京：中国矿业大学，2011.

[36]闫新龙，刘欣梅，乔柯，等.成型活性炭制备技术研究进展[J].化工进展，2008，27（12）：1868-1872，1881.

[37]王越，白向飞.粉煤成型机理研究进展[J].洁净煤技术，2014，91（03）：8-11.

[38]乔星星，张永发，王琪，等.粉煤成型黏结力及其作用机理研究进展[J].煤炭技术，2015，261（09）：295-297.

[39]TAYLOR J W.Compaction and cementing of char particles with a tarderived binder[J].Fuel，1988，67（11）：1495-1502.

[40]徐振刚，刘随芹.型煤技术[M].北京：煤炭工业出版社，2001：70-76.

[41]刘滋武，黄滔，巩馨骏，等.生物质型煤发展综述[J].洁净煤技术，2014，20（03）：98-102.

[42]杨凤玲，曹希，韩海忠，等.高效复合型煤黏结剂性能及应用研究[J].洁净煤技术，2015，21（05）：1-7.

[43]刘佳.生物质复合型煤黏结剂的制备与应用研究[D].兰州：兰州大学，2015.

[45]刘雷.一种环保型高能复合生物质燃料及其制备方法：201510260642.X[P].2015-07-29.

[46]文博，范高潮，孙长青，等.成型参数对有黏结剂成型玉米秸秆燃料密度与强度的影响[J].沈阳农业大学学报，2012，43（01）：114-116.

[47]常厚春，马革，李祖芹，等.生物质成型燃料：200910039713.8[P].2010-12-01.

[48]PFOST H B.The effect of lignin binders，die thickness and temperature on the pelleting，process[J].Feedstuffs，1964，36：54-69.

[49]SINGH A，SINGH Y.Briquetting of paddy straw[J].Agricultural Mechanization in Asia，Africa and Latin America，1982，13：42-49.

[50]TABIL JR L G，SOKHANSANJ S，TYLER R T.Performance of different binders during alfalfa pelleting[J].Canadian Agricultural Engineering，1997，39（01）：17-23.

[51]RAZUAN R，CHEN Q，ZHANG X，et al.Pyrolysis and combustion of oil palm stone and palm kernel cake in fixed-bed reactors.[J].Bioresource Technology，2010，101（12）：4622-4629.

[52]曾娘荣.一种助燃型生物质成型燃料的综合利用方法：201510473531.7[P].2015-11-04.

[53]颉二旺，张维.一种炭水浆燃料及其制备方法：201210204426.X[P].2012-10-24.

[54]钱湘群，陈腾蛟，盛奎川，等.玉米/木薯淀粉基竹炭成型燃料的品质特性[J].农业工程学报，2011，27(s1)：157-161.

[55]张守玉，侯宝鑫，吴巧美，等.生物质炭质成型燃料及其制备方法：201410499233.0[P].2015-03-11.

[56]相国松.秸秆生物蜂窝煤的生产方法及其专用设备：200710053916.3[P].2007-08-22.

[57]赵乐群，李玉琢，邰学林，等.复合黏结剂及用于型煤生产工艺：94119416.7[P].1995-10-18.

[58]兰进华.一种生物质颗粒燃料的添加剂及其制备方法：201510635400.4[P].2015-12-16.

[59]潘春跃，胡慧萍，黄可龙，等.木炭粉成型用胶黏剂和成型工艺的研究[J].化学与黏合，2000（04）：187-188.

[60]崔锦棠.一种烧烤用木炭的制作方法：199104366.9[P].2000-10-18.

[61]许绍良.一种生产高强度后成型生物质炭的生产方法：200610150049.0[P].2008-04-30.

[62]卢辛成，蒋剑春，孟中磊，等.生物质成型炭的制备及其性能研究[J].林产化学与工业，2013，33(2)：81-84.

[63]张瑁，金就砺，李铮，等.一种炭燃棒：01128124.3[P].2002-02-27.

[64]刘兴洲，钱招瑞，徐世泊，等.一种环保型固体燃料：200710120894.8[P].2008-06-8.

[65]耿玉国，李喜民.一种木炭粉型材及制备方法：200410010341.3[P].2005-02-23.

[66]UBAFO-PEREZ R，CARRASCO-MARIN F，FAIREN-JUNENEZ D， et al.Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones[J].Microporous and Mesoporons Materials，2006，92（1-3）：64-70.

[67]RODRIGUEZ-REINOSO F，MOLINA-SABIO M，GONZALEZ J C.Preparation ofactivated carbon-sepiolite pellets[J].Carbon，2001，39（5）：776-779.

[68]MOLINA-SABIO M，GONZALEZ J C，RODRIGUEZ-REINOSO F.Adsorption of NH 3 and H 2 S on activated carbon and activated carbon-sepiolite pellets[J].Carbon，2004，42(2)：448-450.

[69]王丹.生物质能源造型煤及生产工艺：200710056133.0[P].2008-04-09.

[70]祖元刚，杨磊，孙国勇，等.一种固体生物燃料块的制备方法：200810209672.8[P].2009-05-20.

[71]H Ä KAN K，MARKUS B，MAGNUS B .Measures to reduce chlorine in deposits：application in a large-scale circulating fluidised bed boiler firing biomass[J].Fuel，2011，90（04）：1325-1334.

[72]NIELSEN H P，FRANDSEN F J，DAM-JOHANSEN K，et al.The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-firing boilers[J].Progress in Energy and Combustion Science，2000，26（3）：283-298.

[73]HARDING N S，CONNOR D C.Ash deposition impacts in the power industry[J].Fuel Processing Technology，2007，290（88）：1082-1093.

[74]左军，陈恩鉴.垃圾焚烧炉过热器高温腐蚀与防护的研究概况[J].锅炉技术，2002，33（3）：26-32.

[75]JENKINS B M，BAKKER R R，WEI J B.On the properties of washed straw[J].Biomass and Bioenergy，1996，10（4）：177-200.

[76]KASSMAN H，BÄFVER L，ÄMAND L E.The importance of SO2 and SO3 for sulphation of gaseous KCl——an experimental investigation in a biomass fired CFB boile[J].Combustion and Flame，2010，157（09）：1649-1657.

[77]AHO M，VAINIKKA P，TAIPALE R.Effective new chemicals to prevent corrosion due to chlorine in power plant superheaters[J].Fuel，2008，87（06）：647-654.

[78]余滔.添加剂对生物质燃烧灰沉积和腐蚀特性的影响规律研究[D].济南：山东大学，2013.

[79]THY P，ENKINS B M.High temperature melting behavior of urban wood fuel ash[J].Energy & Fuels，2004，13（04）：839-850.

[80]THOMASR M，LARRY J R，BAXTER L.Boiler deposits from firing Biomass fuels[J].Biomass and Bioenergy，1996，10（02）：125-138.

[81]徐晓光.生物质燃烧过程积灰形成机理的实验研究[D].北京：清华大学，2009.

[82]王瀚平.复合生物质颗粒燃料灰特性及热特性研究[D].长春：吉林大学，2012.

[83]谢泽琼.生物质燃烧碱金属及氯排放特性研究[D].广州：华南理工大学，2013.

[84]MISCHATHEIS，BENGT JOHANSKRIFVARS，MIK -KOHUPA.Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels.Part1：depositionrates[J].Fuel，2006，85（07）：1125-1130.

[85]马孝琴，骆仲泱，方梦祥.添加剂对秸秆燃烧过程中碱金属行为的影响[J].浙江大学学报，2006，40（4）：599-604.

[86]袁海荣.秸秆固化成型燃料助燃剂研制及燃烧特性试验与模拟研究[D].北京：北京化工大学，2010.

[87]袁海荣，左晓宇，李秀金，等.影响秸秆固化成型燃料点火过程的因素分析[J].农业工程学报，2009，25（6）：224-228.

[88]袁海荣，左晓宇，李秀金，等.生物质成型燃料引火助燃剂的试验研究[J].可再生能源，2010，28（2）：76-79，82.

[89]左晓宇，袁海荣，李秀金.秸秆固化成型燃料引火助燃剂研究[J].北京化工大学学报（自然科学版），2009，36（5）：84-87.

[90]黎诚.一种生物质成型燃料高效助燃物及生物质成型燃料输送机：201510383453.1[P].2015-10-07.

[91]张守玉，侯宝鑫，吴巧美，等.生物质炭质成型燃料及其制备方法：201410499233.0[P].2015-03-11.

[92]朱川，姜英，丁华.燃煤助燃剂催化助燃效果评价方法研究[J].煤炭科学技术，2014，42（11）：111-115.

[93]常厚春，马革，李祖芹.生物质成型燃料制备方法及系统：200910039714.2[P].2010-12-01.

[94]YANG Junhong，SHI Lei，LUO Mengyuan，et al.Enhanced lipid accumulation of Chlorella vulgaris through the culture strategy of cultivation with two-stage pH control method[C]//The 15th International Heat Transfer Conference，August 10-15，2014，Kyoto，Japan.

[95]张芳，程丽华，徐新华，等.能源微藻采收及油脂提取技术[J].化学进展，2012，24（10）：2062-2072.

[96]蔡卓平，段舜山，朱红惠.“污水-微藻-能源”串联技术新进展[J].生态环境学报，2012，21（7）：1380-1386.

[97]李道义，李树君，刘天舒，等.微藻能源产业化关键技术的研究进展[J].农业机械学报，2010，41（s1）：160-166.

[98]李涛，李爱芬，桑敏，等.富油能源微藻的筛选及产油性能评价[J].中国生物工程杂志，2011，31（4）：98-105.

[99]张海阳，匡亚莉，林喆.能源微藻采收技术研究进展[J].化工进展，2013，32（9）：2092-2098.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/112200.html